

Елементи-примеси в пепелта от въглища от Софийския плиоценски басейн

И. Кортенски

ВМГИ, 1156 София

J. Kortenski — Trace elements in coal ashes from Sofia Pliocene basin. Twenty trace elements were identified in Balsha bed, the main source of coal in the basin. The computed mean contents in coal and clays are compared to the clark values of sedimentary rocks and to the mean concentrations in brown coal. A typomorphic series of the elements is proposed on the basis of the ratio between mean content in the studied coal and brown coal in general (C/C_{mean}): Zn—Mo—Pb—Cr—V—Co—Ni—Cu—Ti—Sn—Mn—As—(Ba, Zr)—Ge—Sr. The elements in the beginning of the series show higher contents as compared to the mean values for brown coal. The elements were classified also on the basis of their content in the studied coal and in clay rocks (C/Cl). This series is termed series of relation to organic substance: As—Mo—Ag—W—Ge—Ni—Co—Zr—V—Ba—Pb—Cu—Cr—Ti—Mn—Zn—Sn—Sr—Bi—Tl.

As a result of studies of this series and the distribution of elements in coal of different ash content, the following four groups are divided: 1) elements related totally or mainly to organic substance — Ni, Ge, As, Mo, Ag, W; 2) elements related to a large extent to organic substance — Ti, V, Cr, Co, Cu, Zr, Ba, Pb; 3) elements related to a large extent to the inorganic matter: Mn, Zn; 4) elements related totally to inorganic matter — Tl, Sr, Sn, Bi.

The distribution of the elements in the section of Balsha seam is established and a scheme for their influx and concentration is proposed. Zn, Mo, Ni, V, Bi, Pb, W, Ag, Ge are of particular interest for eventual extraction from coal ashes.

Целта на настоящата работа е изучаване на разпределението на елементите-примеси по разреза на Балшенския пласт на Софийския басейн и зависимостта на тяхната концентрация от пепелното съдържание на въглищата. За целта са взети 60 бр. проби от пласта, от скалните прослойки и вместиците скали.

От табл. 1 могат да се видят средните съдържания на отделните елементи във въглищата и глинестите скали. За сравнение са приведени кларковите съдържания на елементите в седиментните скали и средните съдържания на някои елементи в кафявите въглища, посочени от Ю до в и ч (1978). В сравнение с кларка на седиментните скали концентрациите на всички елементи във въглищата, с изключение на Zr са по-високи. Това се отнася особено за W, As, Cu, Ge, които имат от 5 до 20 пъти по-високи съдържания и най-много за Bi (170 пъти). По-големи са количествата на посочените елементи и в глинестите скали, но с изключение на Bi превишават само няколко пъти кларковите. Подкларкови са съдържанията на Zr, Ni и Mo. Количествата на Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pb са от 1,6 до 7,7 пъти по-големи в изследваните въглища, в сравнение със средните стойности за кафявите въглища. Елементите Ge, Ba, As, Sr са с по-ниски от средните концентрации. В сравнение с глините, средното съдържание на Mn, Zn, Sr, Sn, Tl, Bi е по-ниско във въглищата, а за останалите елементи е по-високо.

Таблица 1

Средно съдържание на елементите-примеси в пепелта на въглищата и глинестите скали, g/t

Елемент	Средно съдържание, g/t			Кларк за седиментните скали** g/t	В/Г	В/В _{ср}
	в глинестите скали (Г)	във въглищата (В)	в кафявите въглища* (В _{ср})			
Ti	5800	6900	3450	3900	1,2	2,0
V	110	170	47	110	1,6	3,6
Cr	100	130	32	78	1,3	4,1
Mn	820	790	490	740	1,0	1,6
Co	20	36	11	15	1,8	3,3
Ni	50	107	34	56	2,1	3,1
Cu	280	385	180	37	1,4	2,1
Zn	280	215	28	79	0,8	7,7
Ge	3,8	10,3	37	1,4	2,7	0,3
As	—	60	69	11	—	0,9
Sr	320	202	2535	160	0,6	0,08
Zr	32	54	90	200	1,7	0,6
Mo	15	77	11	21	5,1	7,0
Ag	0,68	2,67	н. д.	0,67	3,9	—
Sn	8,2	5,8	3	4,9	0,7	1,9
Ba	700	1070	1360	470	1,5	0,6
W	8	30	н. д.	1,7	3,8	—
Tl	1,8	—	н. д.	1,2	0,0	—
Pb	50	75	14	17,5	1,5	5,4
Bi	3,4	1,7	н. д.	0,01	0,6	—

* — по Юдович (1978); ** по Попов (1963); н. д. — няма данни

В работата е изведен ред на типоморфност на елементите за въглищата от Софийския басейн. За целта е съставено отношение между средното съдържание на някои от елементите в изследваните въглища и в кафявите въглища — В/В_{ср}. Подреждането е направено в низходяща градация:

(1) Zn—Mo—Pb—Cr—V—Co—Ni—Cu—Ti—Sn—Mn—As—(Ba, Zr)—Ge—Sr.

Опит за съставяне на ред на типоморфност на елементите е правен в редица работи. Ломашов и Лосев (1962) извеждат ред на геохимична подвижност въз основа на отношението между средните съдържания на елементите във въглищата и вместващите скали (В/Г). Коментирайки този ред, както и други подобни, съставени на базата на това отношение, Юдович (1978) смята, че те не характеризират подвижността на елементите и ги означава като редове на типоморфност. Като се сравнят тези редове, прави впечатление, че елементите, свързани до голяма степен с органичното вещество — Ge, W, As, Mo, заемат място в началото им, а тези, свързани преди всичко с неорганичното вещество, в края. Явно е, че по този начин се характеризира кои елементи са в по-голямо количество в органичното вещество на въглищата въобще, а не кои са характерни за конкретните въглища. По отношението В/Г за въглищата от Софийския басейн се получава следното подреждане на елементите (в низходящ ред):

(2) As—Mo—Ag—W—Ge—Ni—Co—Zr—V—Ba—Pb—Cu—Cr—Ti—Mn—Zn—Sn—Sr—Bi—Tl.

Ако се сравнят двата реда — ред 1 и ред 2, може да се отбележи, че ред 1 е по-непълнен поради наличие на данни за средните съдържания само за някои елементи. Въпреки това той отразява по-реално типоморфността, тъй като е използвана еднаква база за сравнение — съдържанието на елементите в еднакви по тип въглища. Двата реда се различават съществено по подреждането на елементите. Тези от тях,

които обикновено се концентрират в органичното вещество, в ред 2 заемат първата половина, а в ред 1 поради сравнително ниското си съдържание някои от тях като Ge, As преминават в края на реда. Различно е положението и на елементи, свързани до голяма степен или изцяло с неорганичното вещество — докато цинкът в ред 1 е начело, елементи като Mn и Sn са във втората половина на реда, а Sr е накрая. Това показва, че при съставяне на ред на типоморфност при използване на отношението $V/V_{ср}$ всеки елемент заема място в зависимост от съдържанието си, а не от привързаността си към органичната или неорганичната част на въглищата. По този начин елементи като Ge, As, които са в количества, по-малки от средните, не са типоморфни за въглищата от Софийския басейн (ред 2), а тези като Zn, Mo, Pb, Sr, които надвишават средното съдържание за кафявите въглища от 4 до 7,7 пъти (ред 1). Всъщност ред 2, съставен въз основа на отношението V/G , представлява не ред на типоморфност за конкретните въглища, а ред на привързаност на елементите към органичното вещество (ред на родство — Ю р о в с к и й, 1968).

На табл. 2 е показано средното съдържание на всеки елемент в различни интервали на стойността на пепелното съдържание на въглищата. Прави впечатление, че само при ниско пепелно съдържание (до 20%) се установява As. Известно е, че ниското пепелно съдържание на въглищата е указание за по-кисела среда в торфеното блато по време на тяхното образуване. Вероятно арсенът е постъпил в блатото заедно с растителния материал, образувал е трудноразтворими в кисела среда съединения, поради което се запазил във въглищата. По-високото пепелно съдържание е указание за повишена алкалност на средата, при които условия съединенията на арсена са били разтворени и изнесени. За As К о с т о в (1973) отбелязва, че в по-кисела среда образува трудноразтворим сулфид, чиято разтворимост нараства с повишаване на алкалността на средата. Талият е установен във въглища с пепелно съдържание над 40%, т. е. той е донесен в торфеното блато и е свързан изключително с минералните примеси. Ясно е изразена линейната зависимост на съдържанието на някои елементи от нарастването на пепелното съдържание. За елементите Sr, Sn, Bi тя е права, т. е. количеството им нараства с увеличаване на пепелта, а за елементите Ni, Ge, Mo, Ag и W е обратна. По-сложна е зависимостта при останалите елементи. При по-голяма част от тях се забелязва известно увеличение на количеството при пепелно съдържание от 20 до 40%. Това може да се обясни със схващането на Ю д о в и ч (1978), че при сравнително високо пепелно съдържание средата в блатото става алкална, което е благоприятно за фиксиране на много от елементите в органичното вещество под формата на трудноразтворими съединения. С намаляване количеството на органичната част при увеличаване на пепелното съдържание намалява и концентрацията на тези елементи във високопепелните въглища. Разбира се, известно влияние оказват и минералните примеси — например пиритът във въглищата от Софийския басейн съдържа до 0,5% Pb (К о р т е н с к и, 1984). Неясна е зависимостта на количеството на Mn и Zn от пепелното съдържание. Най-вероятно концентрацията им варира в зависимост предимно от минералния състав на неорганичната част и до известна степен от количеството на растителните останки, съдържащи тези елементи. Явно е, че Mn и Zn са свързани в по-голяма степен с неорганичното вещество.

Въз основа на казаното по-горе могат да се отделят следните четири групи елементи за въглищата от Софийския басейн според привързаността им към органичното или неорганичното вещество:

1. Елементи, свързани изцяло или предимно с органичното вещество. В реда на привързаност към органичното вещество (р. 2) те заемат място в първата половина и средното им съдържание намалява с увеличаване пепелта на въглищата (табл. 2). Отношението V/G е със стойност по-голяма от 2 (табл. 1). В тази група се включват елементите Ni, Ge, As, Mo, Ag и W.
2. Елементи, свързани в по-голяма степен с органичното вещество. Заемат средната част на реда на привързаност към органичното вещество (р. 2). Концен-

Таблица 2

Разпределение на елементите при различно пепелно съдържание

Елемент	Средно пепелно съдържание- A^d , %			
	под 20%	20—40	40—60	60—70
Ti	6166,7	8000,0	7000,0	5000,0
V	166,7	175,0	100,0	110,0
Cr	108,3	162,5	100,0	100,0
Mn	750,0	850,0	700,0	900,0
Co	35,0	37,5	20,0	20,0
Ni	116,7	92,5	70,0	36,7
Cu	308,3	500,0	450,0	166,7
Zn	166,7	287,5	200,0	333,3
Ge	13,3	7,7	6,0	2,3
As	100,0	—	—	—
Sr	191,3	220,0	320,0	н. д.
Zr	40,0	75,0	40,0	23,7
Mo	93,3	52,5	20,0	11,7
Ag	3,3	3,0	1,0	0,27
Sn	5,3	6,5	7,0	9,0
Ba	1083,3	1050,0	600,0	833,3
W	40,0	15,0	15,0	3,3
Tl	—	—	1,0	2,3
Pb	70,0	82,5	50,0	50,0
Bi	1,2	3,3	4,0	5,0

Таблица 3

Разпределение на елементите по разреза на Балшенския пласт

Елемент	Средно съдържание по разреза на пласта, g/t			
	за целия пласт	в долната част A^d — 16,7%	в средната част A^d — 51,7%	в горната част A^d — 26,1%
Ti	6533	6600	6600	6400
V	150	160	100	190
Cr	120	130	100	130
Mn	800	760	760	880
Co	31	34	20	38
Ni	88	74	54	136
Cu	350	390	320	340
Zn	237	250	250	210
Ge	8,1	6,6	2,8	9,6
As	40	60	—	60
Zr	47	46	46	48
Mo	56	56	17	96
Ag	1,9	2,7	1	2,2
Sn	6,6	5,8	7,6	6,4
Ba	960	1240	640	1000
W	23	26	8	34
Tl	0,6	—	1,2	0,6
Pb	67	70	60	70
Bi	2,3	2,4	3,8	0,6

 A^d — средно пепелно съдържание

трацията им е най-голяма при пепелно съдържание от 20 до 40% и намалява при увеличаването му (табл. 2). Отношението В/Г варира от 1,1 до 2 (табл. 1). Към тази група се отнасят елементите Ti, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ba и Pb.

3. Елементи, свързани в по-голяма степен с неорганичното вещество. Заемат място във втората половина на реда на привързаност към органичното вещество (р. 2). Количеството им е променливо при различно пепелно съдържание (табл. 2).

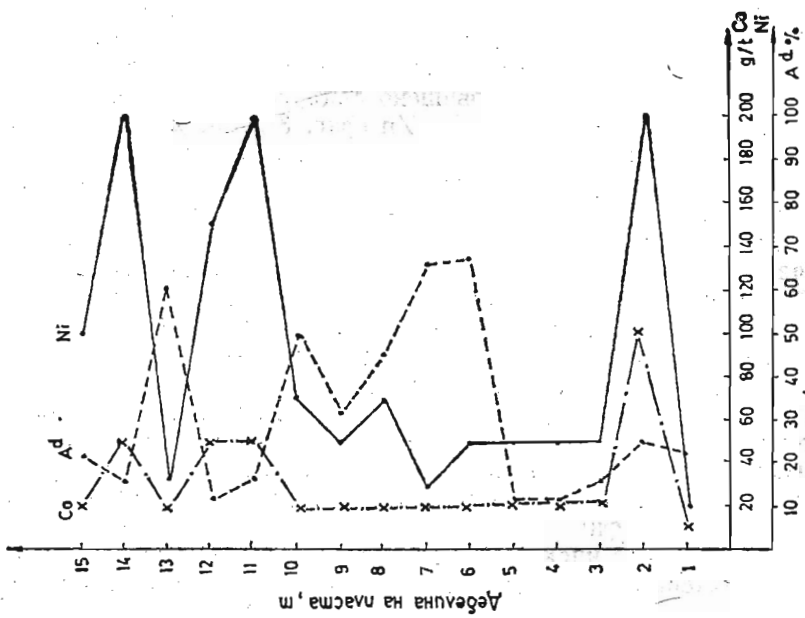
Коефициентът В/Г е със стойност от 0,8 до 1 (табл. 1). В тази група могат да се включат елементите Mn и Zn.

4. Елементи, свързани изцяло с неорганичното вещество. Попадат в края на реда на привързаност към органичното вещество (р. 2). Концентрацията им нараства с увеличаване на пепелното съдържание на въглищата (табл. 2). Отношението В/Г е със стойност, по-малка от 0,8 (табл. 1). Към тази група спадат елементите Ti, Sr, Sn и Bi.

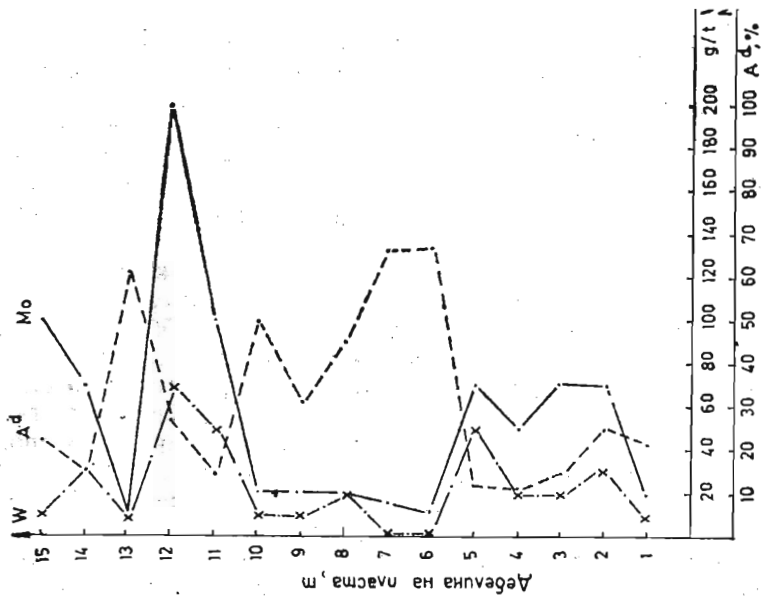
Разпределението на елементите по разреза на пласта не е равномерно и еднакво. В табл. 3 е представена средната концентрация на елементите в долната (от 0 до 5 m), средната (от 6 до 10 m) и горната (от 11 до 15 m) части на Балшенския пласт. До известна степен разпределението на елементите е свързано с пепелното съдържание на въглищата в отделните части. В средната част, където са глинестите и високопепелните прослойки, концентрацията на елементите, свързани предимно или до голяма степен с органичното вещество, е по-ниска. Обратно елементи, свързани с неорганичното вещество, в тази част са с най-високи съдържания. В постъпването и концентрацията на елементите-примеси в торфеното блато биха могли да се отделят пет етапа, свързани с тектонската обстановка. Първият етап се отнася за долната част на пласта. Тектонската обстановка е сравнително спокойна и се характеризира с бавно понижаване на дъното на торфеното блато. Постъплението на теригенен материал не е голямо (средното пепелно съдържание е 16,7%), вероятно не е голямо и количеството на постъпващите разтвори. Основна роля като източник на елементи-примеси има растителният материал. Наблюдава се известно набогатяване на прослойките в близост до долнището с Co, Ni (фиг. 2), Ge, Ba, Cu, Ti, което се дължи на дифузия на тези елементи от отдолулежащите скали (фиг. 4). Вторият етап започва с по-рязко понижаване на земната кора, вследствие на което се засилват ерозионните процеси и в блатото постъпва по-голямо количество скален материал. В резултат на това в средната част на въглищния пласт се образува пачка с по-високо пепелно съдържание (фиг. 1, 2, 3), в която елементите, привързани в по-голяма степен към органичното вещество, имат по-ниски съдържания. Същевременно в отдолулежащата прослойка от нископепелни въглища част от тези елементи имат сравнително високи концентрации W, Mo (фиг. 1), Ge, V. По всяка вероятност това се дължи на дифузия на тези елементи от неорганичното вещество, с което постъпват в блатото, към органичното, което е по-благоприятно за тяхното отлагане. Едновременно с това в прослойката от средната част на пласта, контактираща с долната част, се наблюдава повишено съдържание на елементи, които са свързани с неорганичното вещество като Sn, Zn (фиг. 3), Mn. Явно е, че протича и дифузия с обратна посока на тези елементи (фиг. 4), още повече че в следващите прослойки от средната част количеството им е сравнително по-малко (фиг. 3). В тази част на пласта елементите, привързани в по-голяма степен към органичното вещество, като Co (фиг. 2), Sr, Ti, Cu, V, Ba имат сравнително ниски и постоянни съдържания.

В горната част на пласта са останалите три етапа на концентрация на елементите-примеси. Те са аналогични на първите два, но са по-краткотрайни. Третият и петият протичат при по-спокойна тектонска обстановка подобно на първия, поради което постъплението на елементите е предимно за сметка на растителния материал и на дифузията им от неорганичното вещество към органичното. Четвъртият етап е аналогичен на втория — протича при рязко понижаване на земната кора. При това се повишава нивото на грунтовите води, които заедно с постъпващия в по-голямо количество теригенен материал са основен източник на елементи-примеси. Част от последните се насочват към органичното вещество в съседните прослойки и се концентрират в него (фиг. 4).

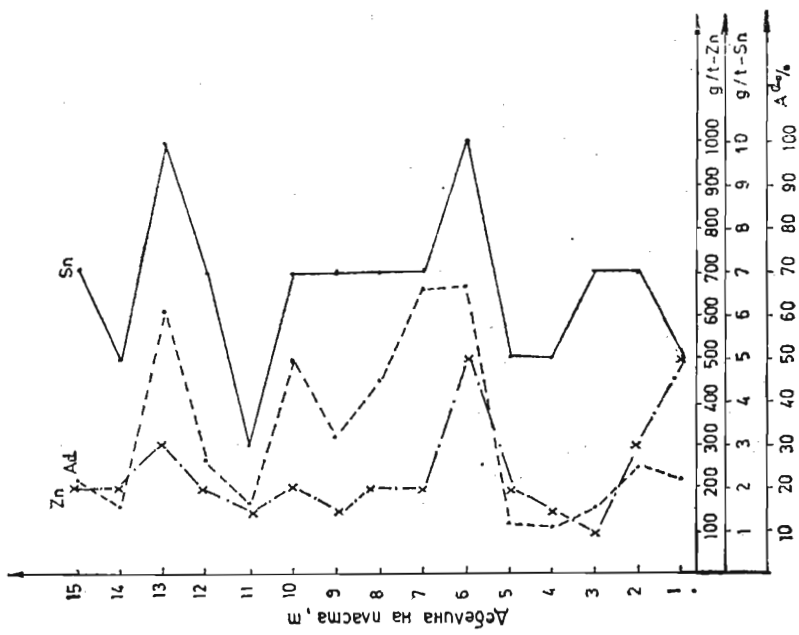
Третият етап е свързан с нископепелната пачка, с която започва горната част на пласта. Тя е набогатена на елементи, свързани в по-голяма степен с органичното вещество, като W, Mo (фиг. 1), Co и Ni (фиг. 2), Ge, Sr, V, Ti, Cu, Pb, Ag. Това се дължи на дифузия на тези елементи от високопепелните пачки, залягащи отгоре и отдолу. От фиг. 1 се вижда, че W и Mo постъпват в по-голямо количество от горната



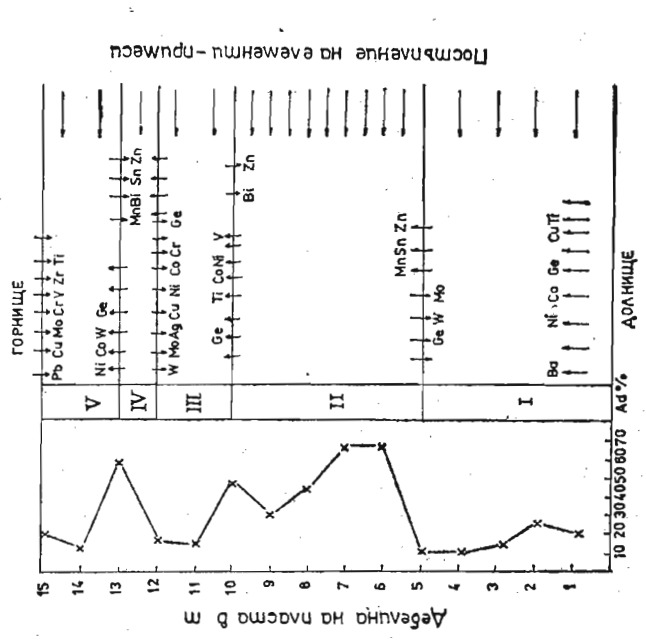
Фиг. 2. Разпределение на пепелното съдържание (Ad) и концентрацията на Ni и Co по разреза на Балшевския пласт



Фиг. 1. Разпределение на пепелното съдържание (Ad) и концентрацията на W и Mo по разреза на Балшевския пласт



Фиг. 3. Разпределение на пепелното съдържание (Ad) и концентрацията на Zn и Sn по разреза на Балшенския пласт



Фиг. 4. Схема на постъпване и концентрация на елементите-примеси в Балшенския пласт

пачка, а Ni (фиг. 2) — от долната пачка, докато Co (фиг. 2) и Ge са свързани с дифузия и от двете пачки (фиг. 4). Високопепелната прослойка, свързана с четвъртия етап, е с високо съдържание на Sn и Zn (фиг. 3), Mn, Bi, които се предвиждат от органичното вещество на високопепелните прослойки. В най-горната част на пласта някои елементи, свързани с органичното вещество, са в по-голямо количество на контакта с отдолулежащата високопепелна пачка като W (фиг. 1), Co и Ni (фиг. 2), Ge, Mo (фиг. 1), Cu, Sr, Ti са в по-голямо количество на контакта с горнището на пласта, което може да се дължи на дифузията им от отгорележащите скали. Казаното дотук не противоречи на теорията на Рязанов—Юдович (Юдович, 1978) за механизма на набогатяване на въглищния пласт с елементи-примеси.

Вероятен източник на елементите-примеси в изследваните въглища са растителният материал и оградните за плиоценския басейн скали, от които постъпват чрез теригенния материал и грунтовите води. С растителния материал биха могли да постъпят редица елементи, за някои от които Виноградов и Малюга (Войткевич и др., 1970) привеждат средни съдържания в пепелта на растенията, по-високи или приблизително равни на установените в изследваните въглища. Такива са Sr, Sn, V, Mn, Zn, Ba, Ni, Cu. От оградните скали Витошкият плутон би могъл да бъде източник на някои от елементите като Ba, Sr, Pb, Mo, W, Cu, Co, Tl, за които Алексиев (1960) отбелязва повишени съдържания. Интерес в това отношение представляват и горнокредните андезити, чиито кларкови съдържания за някои елементи са по-високи или близки до тези на изследваните въглища — Ti, Mn, V, Ni, Sr, Zr, Co. С по-нисък кларк са карбонатните скали (с изключение на Mn — 1100 g/t), поради което може да се предположи, че триаските и юрските варовици са изиграли по-малка роля като източник на елементи-примеси във въглищата на Софийския басейн.

Заклучение

Във въглищата са установени няколко елемента, чиито съдържания са сравнително високи. За евентуалното използване на въглищната пепел за тяхното извличане интерес представляват елементите от първата половина на реда на типоморфност като Mo, Zn, Pb, Ni, V, Sr. Внимание заслужават и елементи, за които няма данни за средните им съдържания в кафявите въглища, но чиито концентрации са значително по-високи от кларка за седиментните скали като Bi, W, Ge.

Представеният в работата ред на типоморфност на елементите, съставен по отношението между средните им съдържания в изследваните въглища и в кафявите въглища — В/В_{ср.}, отговаря по-точно на названието си от изложените в други работи редове, построени по отношението между средните концентрации на елементите във въглищата и глините — В/Г.

Литература

- Алексиев, Е. 1960. Геохимия на редките и разсеяните елементи във Витошкия плутон. — *Тр. върху геол. на България, сер. геохимия и пол. ископаеми*, 1, 3—64.
- Войткевич, Г. В., А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных, В. Г. Прохоров. 1970. *Краткий справочник по геохимии*. М., Недра. 278 с.
- Кортенски, Й. 1984. Върху генезиса и разпределението на пирита във въглища от Софийския плиоценски басейн. — *Год. ВМГИ*, 30, 2, 205—214.
- Костов, Ив. 1973. *Минералогия*. С., Наука и изкуство. 674 с.
- Ломашов, И. П., Б. И. Лосев. 1962. *Германий в ископаемите углища*. М., Изд. АН СССР. 258 с.
- Попов, В. И. 1963. Использование кларков для оценки баланса химических элементов и вероятности нахождения осадочных месторождений. — В: *Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований*. М., Изд. АН СССР. 457 с.
- Юдович, Я. Э. 1978. *Геохимия ископаемых углей*. Л., Наука. 264 с.
- Юровский, А. З. 1968. *Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых*. М., Недра. 215 с.

(Постъпила на 18. IV. 1985 г.)